

POWERED BY **Dialog****Glazing with multi-layer coating - providing chosen reflection colour esp. in blue region****Patent Assignee:** SAINT-GOBAIN VITRAGE; SAINT-GOBAIN VITRAGE INT**Inventors:** BALIAN P; OUDARD J; ZAGDOUM G; BALLAN P; ZAGDOUN G; OUDARD J F**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
FR 2704545	A1	19941104	FR 935056	A	19930429	199444	B
WO 9425410	A1	19941110	WO 94FR429	A	19940418	199444	
NO 9404952	A	19941220	WO 94FR429	A	19940418	199511	
			NO 944952	A	19941220		
FI 9406122	A	19941228	WO 94FR429	A	19940418	199512	
			FI 946122	A	19941228		
EP 648196	A1	19950419	EP 94913656	A	19940418	199520	
			WO 94FR429	A	19940418		
CZ 9403335	A3	19950816	CZ 943335	A	19940418	199542	
JP 7508491	W	19950921	JP 94523942	A	19940418	199546	
			WO 94FR429	A	19940418		
US 5520996	A	19960528	WO 94FR429	A	19940418	199627	
			US 95356320	A	19950221		
CN 1108862	A	19950920	CN 94190250	A	19940418	199733	
EP 648196	B1	19990623	EP 94913656	A	19940418	199929	
			WO 94FR429	A	19940418		
DE 69419224	E	19990729	DE 619224	A	19940418	199936	
			EP 94913656	A	19940418		
			WO 94FR429	A	19940418		
RO 114784	B1	19990730	RO 2123	A	19940418	199941	
			WO 94FR429	A	19940418		
ES 2135573	T3	19991101	EP 94913656	A	19940418	199953	
BR 9405295	A	19990831	BR 945295	A	19940418	200002	
			WO 94FR429	A	19940418		
RU 2127231	C1	19990310	RU 9446262	A	19940418	200023	
			WO 94FR429	A	19940418		

Priority Applications (Number Kind Date): FR 935056 A (19930429)**Cited Patents:** EP 114282 ; EP 441705 ; EP 501632 ; EP 511044 ; EP 518755 ; EP 530676 ; EP

544577; EP 573325; FR 2439167; GB 2136316; WO 9009883

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
FR 2704545	A1		18	C03C-017/34	
BR 9405295	A			C03C-017/34	Based on patent WO 9425410
WO 9425410	A1	E	27	C03C-017/34	
Designated States (National): BR CA CN CZ FI JP KR NO PL RO RU US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 648196	A1	F		C03C-017/34	Based on patent WO 9425410
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL PT SE					
JP 7508491	W		8	C03C-017/34	Based on patent WO 9425410
US 5520996	A		6	B32B-017/06	Based on patent WO 9425410
EP 648196	B1	F		C03C-017/34	Based on patent WO 9425410
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL PT SE					
DE 69419224	E			C03C-017/34	Based on patent EP 648196
					Based on patent WO 9425410
RO 114784	B1			C03C-017/34	Based on patent WO 9425410
ES 2135573	T3			C03C-017/34	Based on patent EP 648196
RU 2127231	C1			C03C-017/34	
NO 9404952	A			C03C-017/34	
FI 9406122	A			C03C-000/00	
CZ 9403335	A3			C03C-017/34	
CN 1108862	A			C03C-017/34	

Abstract:

FR 2704545 A

Novel glazing comprises a transparent (esp. glass) substrate (1) provided with a transparent, conductive and/or low emission, metal oxide-based functional layer (3), a 90-135 nm thick internal coating (2) of refractive index 1.65-1.90 and located between the functional layer (3) and the substrate (1), and a 80-110 nm thick external coating (4) of refractive index 1.40-1.65 and located on the functional layer (3). Also claimed are processes for prodn. of the above glazing.

ADVANTAGE - The glazing maintains the advantages of the glazing described in FR2684095 while providing a choice of reflection colours, esp. a coating-side reflection colour in the blue region which is esp. desired for building and automobile glazing.

Dwg.1/1

US 5520996 A

A glazing comprising a transparent glass substrate (1) provided with a transparent, and conducting

and/or low emissive functional coating (3) based on one or more metal oxides, the functional coating (3) having an inner face and an outer face and a refractive index of about 2 and a thickness between 300 and 450 nm, an "inner" coating layer (2) with a geometrical thickness between 70 and 135 nm and a refractive index between 1.65 and 1.90 and positioned between an inner face of the functional coating (3) and the substrate (1) and an "outer" coating layer (4) with a geometrical thickness between 70 and 110 nm and a refractive index between 1.40 and 1.70 and which is located on an outer face of the functional coating (3), and where the glazing, when combined with another transparent substrate to form a double glazing, the substrate (1) provided with its coatings (2, 3 and 4), has a reflection colour on the coating side, whose saturation is below 5 and whose dominant wavelength between 465 and 480 nm belongs to the blue range, and whose light reflection value RL is equal to or below 15%.

Dwg.0/1

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10083504

(51) Int.Cl.⁶

C 0 3 C 17/34

識別記号

庁内整理番号

F I

Z 7224-4G

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 8 頁)

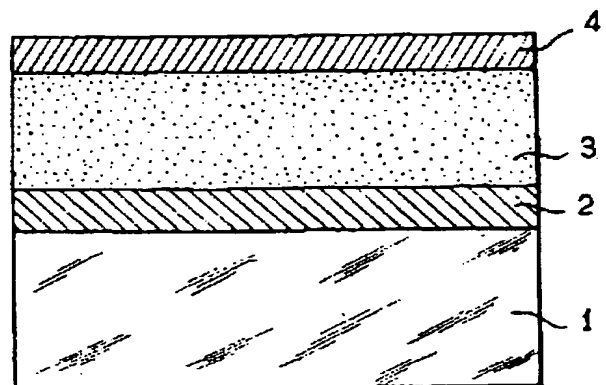
(21) 出願番号 特願平6-523942
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月18日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)12月28日
 (86) 国際出願番号 PCT/FR94/00429
 (87) 国際公開番号 WO94/25410
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)11月10日
 (31) 優先権主張番号 93/05056
 (32) 優先日 1993年4月29日
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, CN, CZ, F I, JP, KR, NO, PL, RO, RU, US

(71) 出願人 サン-ゴバン ビトラージュ
 フランス国、エフ-92400 クールブボワ、
 アブニュ ダルザス、18
 (72) 発明者 バリアン、ピエール
 フランス国、エフ-75015 パリ、フェリ
 ーフォル アブニュ、78-80
 (72) 発明者 ウダール、ジャン-フランソワ
 フランス国、エフ-60310 ティエスク
 ル、グラン ド リュ、34
 (72) 発明者 ザグドゥン、ジョルジュ
 フランス国、エフ-92250 ラ ガレンヌ
 -コロンブ、リュ レオン-モーリス-ノ
 ルドマン、32
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 機能性の導電性及び/又は低放射性層を有する窓ガラス

(57) 【要約】

この発明は、透明基材(1)、例えばガラス、であって、1又は2種以上の金属酸化物から構成された機能性の透明な導電性及び/又は低放射性層(3)と、この機能性層(3)と上記の透明基材(1)との間に配置された、幾何学的厚さが70~135nmの範囲であり且つ屈折率が1.65~1.90の範囲である内側被覆(2)と、そして上記の機能性層(3)上に配置された、幾何学的厚さが70~110nmの範囲であり且つ屈折率が1.40~1.70の範囲である外側被覆(4)とを有する基材を含んでなる窓ガラスを提供する。



請求の範囲

1. 透明な、にガラスの基材(1)であって、1種又は複数種の金属酸化物を基礎材料とする透明な、導電性及び／又は低放射性的機能性被覆(3)と、この機能性被覆(3)と上記の基材(1)との間に配置された、幾何学的厚さが70～135 nmであって且つ屈折率が1.65～1.90である「内側」被覆(2)と、上記の機能性被覆(3)の上に位置し、幾何学的厚さが70～110 nmであって且つ屈折率が1.40～1.70である「外側」被覆(4)とを備えてなる基材を含む窓ガラス。

2. 前記機能性被覆(3)の屈折率が2に近く、厚さが300～450 nm、特に330～410 nm、好ましくはおよそ 330、380又は410 nmであることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の窓ガラス。

3. 前記外側被覆(4)の幾何学的厚さが80～100 nm、特におよそ 80～95 nmであることを特徴とする、請求の範囲第1項又は第2項記載の窓ガラス。

4. 前記内側被覆(2)の幾何学的厚さが90～120 nmであることを特徴とする、請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

5. 前記機能性被覆(3)が、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)、インジウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:In)、フッ素をドーブした酸化亜鉛(ZnO:F)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Al)、スズをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Sn)、又はフッ素をドーブした酸化スズ(SnO₂:F)を包含する群に属する少なくとも1種のドーブされた金属酸化物を有することを特徴とする、請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

6. 前記内側被覆(2)が、チタン、アルミニウム、亜鉛、スズ及びインジウムの酸化物を包含する群に属する金属酸化物のうちの少

なくとも1種により構成されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第5項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

7. 前記内側被覆(2)が酸化ケイ素及び／又は酸化ケイ素により形成されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

8. 前記外側被覆(4)が、二酸化ケイ素、酸化ケイ素及び／又は酸化ケイ素のうちから選ばれたケイ素の化合物から構成されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

9. 前記外側被覆(4)が、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化クロムの群に属する金属酸化物のうちの少なくとも1種のうちから選ばれていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

10. その被覆(2、3、4)を備えた前記基材(1)をもう一つの透明基材と組み合わせてなる多重窓ガラス、特に二重窓ガラスであり、当該二重窓ガラスが当該被覆の側に反射色を有し、その彩度が5未満であり且つ465～480 nmのその主波長が青色範囲に属し、また光の反射率の値R₁が15%に等しいか又はそれ未満であることを特徴とする、請求の範囲第1項から第8項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

11. 被覆(2、3、4)を有する前記基材(1)にもう一つのガラス基材を組み合わせてなる二重窓ガラスであり、当該被覆(2、3、4)が面3にあり、且つ他方の基材が面2を二酸化ケイ素タイプの低屈折率を有する被覆で任意的に被覆されていることを特徴とする、請求の範囲第1項から第10項までのいずれか1項に記載の窓ガラス。

12. 1種又は複数種の金属酸化物を基礎材料とする前記被覆(2、4)及び／又は前記機能性被覆(3)のうちの少なくとも一つを真空

を利用する技術により、特に、任意的に反応性でもよい陰極スパッタリングにより、膜層の存在下で適当な組成を有する金属合金又はセラミックに基づくターゲットを使用して堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までに記載の窓ガラスを得るための方法。

13. 前記被覆(2、4)及び／又は前記機能性被覆(3)のうちの少なくとも一つを熱分解法によって堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までに記載の窓ガラスを得るための方法。

14. 前記内側被覆(2)を有機金属前駆物質もしくはケイ素前駆物質の化学気相成長(CVD)により、又は有機金属前駆物質の粉末熱分解により堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までに記載の窓ガラスを得るための方法。

15. 前記機能性被覆(3)を有機金属前駆物質の粉末熱分解により堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までの一つに記載の窓ガラスを得るための方法。

16. 前記外側被覆(4)を、それがケイ素化合物のものである場合にはケイ素前駆物質の化学気相成長により、あるいはそれが金属酸化物のものである場合には粉末熱分解により堆積させることを特徴とする、請求の範囲第1項から第11項までの一つに記載の窓ガラスを得るための方法。

明 細 書

機能性の導電性及び／又は低放射性的層を有する窓ガラス

本発明は、薄い機能性被覆を備えたガラス基材を含む窓ガラス(glassing)に関し、この機能性被覆は透明性、導電性及び／又は低放射性を有する。

それはまた、そのような窓ガラスを得るための、より詳しく言えば熱分解法又は真空を利用する方法を利用して得るための方法にも関する。

このタイプの機能性被覆は、より詳しく言えば、ガラスの基材を低放射性的の被覆で覆って、窓ガラスを建築物で使用できるように整備するのに用いられ、それが一部分を構成する窓ガラスを通り抜けて部屋の内側から外側へ通過する遠赤外線放射を減らすのを可能にする。一部分はこの放射線が逃げることによるエネルギーの損失を減らすことによって、そこに居る人の、特に冬場における快適さが有意に向上する。このように被覆された基材は、非常に効果的な断熱二重窓ガラスを形成するように、ガスの層を用い、低放射性的の被覆を内側、特に面3(一番外側の面から数えて)に配置して、別の基材と組み合わせることができる。

これらの被覆は、それらの導電性の結果として、例えば電流の供給部を設けて加熱される窓ガラスを形成するために、自動車で用いられる窓ガラスで使用することもできる。

これらの性質を有する金属酸化物の被覆は、例えば、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Al)、インジウムをドーブした酸化亜鉛(ZnO:In)、スズをドーブした酸化亜鉛(ZnO:Sn)、フッ素をドーブした酸化亜鉛

(ZnO:P)、あるいはフッ素をドーブした酸化スズ ($\text{SnO}_2:\text{P}$) の被覆である。

これらの金属酸化物の被覆は、種々の真空プロセス（熱蒸着、任意的にマグネトロンを使用した陰極スパッタリング）のようないろいろな方法により、あるいは高温に加熱されているがそれでも軟化点より低いガラス基材の表面へ、液体、固体又は気体の形態でベクトル (vector) ガスにより放射される有機金属化合物の熱分解により、得ることができる。後者は、高温の基材と接触して、その上に金属酸化物の被覆を形成するため酸化を伴って分解する。後者の処理は、連続的にフロート製造ラインのガラス帯の上に直接堆積させることを計画するのを可能にするという点で、特に有利である。

しかしながら、これらの被覆が、特に放射率及び/又は電気伝導の値に関して高い性能レベルに達するためには、それらの厚さは少なくとも180nmでなければ、あるいは400nmを超えなければならず、通常は300~450nmである。

ところが、薄い被覆がそのような特性を持つ場合には、それはそれが被覆する基材の「被覆側」に反射による見かけを与え、それは美的観点から全然認められないことがある。

例えば、例としてヨーロッパ特許第125153号明細書によれば、フッ素をドーブした酸化スズの被覆 $\text{SnO}_2:\text{P}$ は、厚さ4nmの透明なフロートガラス基材上に堆積させた183~185nmの限られた厚さで後者の反射を青色に着色し、これは現在建築物と自動車の分野の両方で非常に評価されている。

とは言うものの、同じ性質であるがこの場合には厚さが360nmの被覆、すなわち性能特性がより良好な被覆は、同じ基材のこの被覆側の反射の見かけを赤緑がかった範囲のものに、すなわち目にとって比較的心地よくないと見なされるであろう着色にすることが分か

長のおよそ1/4の光学的厚さの第二の又は外側被覆も施される（光学的厚さは幾何学的厚さと当の被覆の屈折率との積である）。

このような積重体の利益は、機能性被覆の両側に二つの被覆があり、そしてこれはそれらの特性、特に光学的厚さと幾何学的厚さ、及び屈折率の、申し分ない最適化を可能にするということである。

適切に選ばれた被覆のこのような組み合わせは、この積重体を備えつくと光の反射率R_Lが最高で5%であり、垂直入射での反射の色純度が最高で3%である単一被覆（例えば厚さ4nmのフロートガラスの）を得るのを可能にする。それはまた、最高で0.2の放射率を有する。

これらの被覆が面3にくるようにして二重窓ガラスに取り付けられると、後者はわずかにより高い光反射率（それでもなお15%未満にとどまる）を有し、垂直入射における反射の色純度はなお更に低下して、標準的に有利でないと見なされる測定入射角でも最高で5%である。垂直入射におけるその太陽ファクターは少なくとも0.78である。

このようなR_Lの値は、第一に窓ガラスの反射効果の大部分の抑制を意味し、エネルギー透過率T_Eの値の全体的な増加を、従って太陽ファクターの増加を可能にする。

R_Lの値に関連して、反射の色純度の値に関しては、それらは窓ガラスに、たとえそれらが単一のものであってもあるいは二重窓ガラスに取り付けられるものであっても、一般にそれほど有利でなく垂直の入射とは異なる入射角を選んでさえ、わずかに強い着色の外観を与える。例えば、外側から見られる建築物の正面の窓ガラスの外観の均一性がより良好になる。

しかしながら、「被覆側」での反射の主波長を調節又は選択すること、すなわち反射の色を、たとえそれが低い純度と光の反射の組

った。更に、この被覆された基材は、被覆側での光の反射の値R_Lが10又は15%より高く、またこの反射率に関連した色純度は10~15%を超えることがあり、これは被覆側（すなわち建築物に取り付けられた二重窓ガラスの面3に一般に取り付けられる側、つまり正面を見るときに外側から見られる側）における基材の反射の見かけがはっきりと着色されることを意味している。純度の値は色の強度を示しており、それが0%に近くなればなるほど、その見かけは「白っぽく (whitewashed)」且つ淡くなることが指摘される。従って、色は光の反射率R_Lの値に相関して評価される。

しかしながら、今日の傾向は、特に外側から見られる場合に、あまり反射性でない窓ガラス、特に建築物用のものに向かっていて、明るく反射する外観は、快く認められていない色合いに関連する場合により一層不利となる。

更に、たとえおよそ15%の光の反射率R_Lが本質的に大きくないとしても、それはなお、特に室内の、透過太陽エネルギーの量がある程度減少することを意味し、従って太陽ファクター (solar factor)、すなわち透過太陽エネルギーと窓ガラスにより吸収されて室内に向けて再放射された太陽エネルギーとの合計の入射太陽エネルギーに対する比を、数パーセント低下させる。これは、特にそのような基材を加熱度を低減するために断熱二重窓ガラスに組み入れられることが望まれる場合に、エネルギー的に不利である。

反射の見かけのこの問題に対する第一の解決策は、フランス国特許公開第2684085号明細書により提案されており、この教示はこの出願に組み入れられる。この解決策は第一に、基材と厚さ200~400nmの前述の機能性被覆との間に、光学的厚さが50~75nmの第一の又は内側被覆を挿入することからなる。上記の被覆上にはまた、可視範囲に属する平均波長、好ましくは550nmを中心とする波

ろみ合わせの結果として非常に弱められ且つ白っぽくされるとしても、選定することは、もくろまれていなかった。

本発明の目的は、このタイプの積重体をその全ての利点を保持するため最適化する一方で、反射の色の選択を、より詳しく言えば、建築物の分野と自動車の分野の両方で現在人の目に心地よいとして非常に望ましいと考えられている、青色範囲の「被覆側」の反射の色を得るために、調節することもできる窓ガラスを開発することである。

本発明による窓ガラスは、透明な、導電性の及び/又は低放射率の1又は2種以上の金属酸化物を基礎材料とする、いわゆる機能性被覆を備えた、透明な、特にガラスの基材を含んでなる。

この基材と機能性被覆との間には内側被覆が施され、これは好ましくは、70~135nmの幾何学的厚さと1.65~1.80の屈折率を有する。

機能性被覆の上には別の外側被覆が配置され、これは好ましくは、70~110nmの幾何学的厚さと1.40~1.70の屈折率を有する。

機能性被覆は、通常、屈折率が2に近く、そして厚さが300~450nm、好ましくは330~410nm、特におよそ330、360又は410nmである。

これらの二つの被覆に関する特性のこの新しい選択は、二重窓ガラスに取り付けられたこのように被覆された基材が5%に等しいか又はそれ未満の「被覆側」での反射の純度及び15%に等しいか又はそれ未満の光反射率を有するばかりでなく、青色の、特に465~480nmの、反射の色の主波長も有することを保証するのを可能にする。これらの三つの因子は、反射性でもあり非常に望ましくて余り強くない色でもあるため非常に有利な外観を窓ガラスに与えるために、組み合わせられる。

このようにして、大抵に驚くべきことに、単独で使用される場合には完全に異なる色合いに相当する厚さを有する機能性被覆で覆わ

れる場合に、窓ガラスの反射は青色になることができる。二つの非常に 別な被覆を組み合わせることで得られる主波長のこの選択は、反射率と純度の値にとって有害ではなく、それらは非常に低いままであって、これは大変に有利である。

二つのタイプの内側被覆が特に適当であって、これらは詳しく言えばケイ素、酸素そして炭素 (Si, O, C) を基礎材料とし及び/又はケイ素、酸素そして窒素 (Si, O, N) を基礎材料とし、そして好ましくはケイ素含有前駆物質の熱分解により、詳しくは、フランス国特許出願公開第 2677639 号明細書に開示されたように化学気相成長 (CVD) により、又はヨーロッパ特許出願公開第 413617 号明細書に開示されたようにプラズマ CVD によって、得られる。

しかしながら、内側被覆は金属酸化物の混合物で構成することもでき、それらの相対的な割合は所望される屈折率の調整を可能にする。これらの酸化物は、フランス国特許出願公開第 2670199 号明細書に述べられているように、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛及び酸化インジウムの群の中から特に選ばれる。有機金属前駆物質の粉末熱分解を使用するのが好ましい。より具体的には、ヨーロッパ特許出願公開第 465309 号明細書で提案されたように、有機金属前駆物質の液体熱分解により好ましく得られる、アルミニウムの酸化物とチタン又はスズの酸化物とに基づく中間被覆を使用することが可能である。好ましくは、この被覆の幾何学的な厚さは 80~120nm である。

機能性被覆は、有利には、スズをドーブした酸化インジウム (ITO)、インジウムをドーブした酸化亜鉛 $ZnO:In$ 、フッ素をドーブした酸化亜鉛 $ZnO:F$ 、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 $ZnO:Al$ 又はスズをドーブした酸化亜鉛 $ZnO:Sn$ 、並びにフッ素をドーブした酸化スズ $SnO_2:F$ を包含する群に属する、1 又は 2 種以上のドーブされた金属

ヨーロッパ特許出願公開第 385769 号明細書に記載されているように、ジエチル亜鉛又は酢酸亜鉛とトリエチルインジウム、塩化インジウム又はトリエチルアルミニウム、塩化アルミニウムから、気相熱分解により得ることができる。

外側被覆は、好ましくは、その幾何学的厚さが 80~100nm、特におよそ 90~95nm になるように選ばれる。

先に述べたように、この被覆によって推奨される屈折率の範囲は 1.40~1.70 に及び、被覆をこの範囲内において形成するのに、二酸化ケイ素 SiO_2 、酸化ケイ素又は酸化ケイ素のようなケイ素化合物を選ぶことが可能である。二酸化ケイ素はおよそ 1.45 の屈折率を持ち、それに対して酸化ケイ素はもっと高い屈折率を有し、これは被覆の炭素含有量を変更することにより調節することができる。

例えば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムあるいは酸化クロムのうちから選ばれた、金属酸化物を基礎材料とする又は金属酸化物混合物を基礎材料とする被覆も好ましかろう。

第一の場合には、より詳しく言えば内側被覆を製造するために前述の CVD 法を使用して被覆を得ることが可能である。

窒素タイプの不活性希釈ガス中で、例えば酸素のような酸化ガス (あるいはそれほど強く酸化しない例えば H_2O 又は N_2O のような他のいずれかのガス) とともに有機ケイ素化合物を前駆物質として使用する CVD 法を利用することも可能である。適当な有機ケイ素化合物としては、ジエチルシラン $Si(CH_3)_2H_2$ 、ヘキサメチルジシラン $(CH_3)_2Si-Si(CH_3)_2$ 、テトラエチルオルトシリケート $Si(OC_2H_5)_4$ 、ヘキサメチルジシロキサン $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$ 、オクタメチルシクロテトラシロキサン $((CH_3)_2SiO)_4$ 、テトラメチルシクロテトラシロキサン $(CH_3HSiO)_4$ 、ヘキサメチルシラザンあるいはテトラメチルシランを挙げることができる。

酸化物を基礎材料とし、後者の酸化物が本発明の好ましい態様を構成する。

この被覆は、殊に被覆が $SnO_2:F$ 又は ITO である場合には、熱分解法を用いて、詳しく言えば粉末の化合物を使用して、製造することもできる。

フランス国特許出願公開第 2380897 号明細書に記載されているように、粉末形態のジブチルスズオキシド (DBTO) と気体の無水フッ化水素酸から、またヨーロッパ特許出願公開第 178956 号明細書あるいはヨーロッパ特許出願公開第 039256 号明細書に記載されているように、任意的に DBTO と混合された、ジブチルスズジフルオリド (DBTF) を基礎材料として、 $SnO_2:F$ 被覆を製造することが可能である。

ITO 被覆に関しては、それらは例えば、ヨーロッパ特許出願公開第 192009 号明細書に記載されているように、半導体インジウムと DBTO のようなスズ化合物から得ることができる。

ヨーロッパ特許出願公開第 027403 号明細書に記載のように、気相熱分解によって、詳しくは例えば $(CH_3)_4SnCl_4$ 、 $(C_2H_5)_4SnCl_4$ 、 $Sn(C_2H_5)_4$ 、といったようなスズ化合物や例えば CCl_4 、 $CHCl_3$ 及び CH_3CH_2F 、といったような有機フッ素化合物から、あるいはヨーロッパ特許出願公開第 121459 号明細書で言及されたクロロジフルオロメタンのような化合物とモノブチルトリクロロスズから、 $SnO_2:F$ 被覆を得ることも可能である。

$SnO_2:F$ 被覆は、フランス国特許出願公開第 2211411 号明細書に記載されているように、適当な有機溶媒中のスズアセチルアセトネート又はジメチルスズ-2-プロピオネートから液相で得ることもできる。

アルミニウム又はインジウムをドーブした酸化亜鉛被覆は、ヨー

計画されるケイ素前駆物質のタイプがたとえどんなものであれ、被覆の種々の前駆物質化合物の相対比率を調整することにより被覆の炭素含有量を調節することが可能である。

第二の場合には、1993 年 2 月 25 日に提出されたフランス国特許出願第 93-02136 号明細書及びヨーロッパ特許出願第 500445 号明細書に記載されているように、適当な有機金属前駆物質の粉末熱分解成長により金属酸化物被覆を得ることが可能であり、これらの出願の教示はこの出願に組み入れられる。上述のフランス国出願に記載されている成長装置を用いることの利益は、機能性被覆を、そして次に外側被覆を、連続して且つ容易に成長させるのが可能であるということである。

外側被覆のために 1.4~1.7 の範囲内に変化する屈折率を選ぶことは、実際には妥協することに相当する。同じ光学的厚さの場合には、より大きい屈折率が複合体の物理化学的性質を向上させるのに対し、より小さい屈折率は光学的な性能特性を、特にその非反射性の外観を最適化することによって向上させる。(光学的な厚さは所定の被覆の幾何学的な厚さと屈折率の積であることが指摘される。) 従ってこの外部の被覆の屈折率の選択は、複合体を有している窓ガラスの所期の用途とともに変わるものとしての特定の性質を、好ましいものとするのを可能にする。

本発明の変形は、こうして被覆された基材を、取り付けられたならその被覆が図 3 にくするように二重窓ガラスに組み入れることからなる。この場合、面 2 に、すなわちガラスの層で第一のものから切り離された他方の透明基材の上に、追加の被覆、特に屈折率が小さいものを付着させることが都合よく可能である。それは例えば、二酸化ケイ素を基礎材料とする被覆でよく、この場合これは当該窓ガラスの光の反射率の値 R 、を低下させるのに寄与することができる。

機能性被覆とその覆いを付着させるためには、任意の成長方法を使用することができる。詳しく言えば、これらの被覆のうちの少なくとも一つは、それが金属酸化物を基礎材料とする場合には、真空を利用する技術により、特に陰極スパッタリング（これは反応性でもよい）により、酸素の存在下で適当な組成の金属合金又はセラミックのターゲットを使って、堆積させることができる。

とは言え、被覆のうちの少なくとも一つのものに堆積に関しては、固体、液体又は気体熱分解法が好ましい。と言うのは、これはガラスの荷上への連続の堆積を可能にするからである。

このように、本発明により積層体を得るための好ましい態様においては、内側被覆の最初の堆積をフロートの固い内のガラスの荷上でのCVDにより行い、次にフロートの固いと徐冷がまとの間での熱分解、特に粉末化合物の熱分解により機能性被覆の堆積を行い、次に徐冷がまの上流もしくは徐冷がまでのCVDによるか、あるいは機能性被覆の堆積直後の粉末熱分解によって外側被覆の堆積を行う。

本発明のこのほかの有利な特徴及び詳細は、単独の図面である第1図の助けを借りて、以下の非限定の例の説明から理解することができる。この第1図は本発明に従って被覆された基材の断面図である。

下記の例に従って本発明を実施するためには、内側被覆2と外側被覆4の特性を、所望の主波長及び残留色を得るために機能性被覆3の厚さの関数として調整することが必要であった。

例1～6

下記に示す例1～6は、ケイ素、酸素そして炭素を基礎材料としていてフランス国特許出願公開第 2677639号明細書の教示に従ってCVDにより得られた内側被覆2、上述の特許文献に記載されてい

のSiO₂被覆は、屈折率がおおよそ1.45、幾何学的厚さがおおよそ90nmである。

例3

内側被覆2は、幾何学的厚さが110nmであり、屈折率が1.77である。機能性被覆3は、幾何学的厚さがおおよそ375nmである。外側のSiO₂被覆4は、屈折率がおおよそ1.45であり、幾何学的厚さがおおよそ93nmである。放射率は0.17である。

例4

内側被覆2は、幾何学的厚さが130nm、屈折率が1.67である。機能性被覆3は、厚さがおおよそ352nmである。外側のSiO₂被覆4は、幾何学的厚さがおおよそ93nmであり、そして屈折率がおおよそ1.45である。放射率は0.18である。

例5

内側被覆2は、幾何学的厚さが85nm、屈折率が1.70である。機能性被覆3は、厚さが360nmである。外側のSiO₂被覆4は、屈折率が1.45、幾何学的厚さがおおよそ100nmである。

表 1				
例	R _L	P _e	λ	C [*]
1	12.9	4.8	564	—
2	13.8	4	475	2.9
3	13.2	4	477	2.9
4	13.3	5	478	3.3
5	11.7	5.8	477	—

例1とその後の例との比較から、反射において所望の青色を得るためには、本発明に従って非常に注意深く選ばれた内側と外側の両

るようにDBTFから粉末熱分解により知られているやり方で得られたSnO₂:Fの機能性被覆3、そして知られているやり方でCVDにより得られた二酸化ケイ素を基礎材料とする外側被覆4で被覆された、厚さ4mmの透明なソーダ石灰—シリカガラス基材に関連している。

第1図の表現は明解にするため非常に概略的であって、材料1、2、3及び4の厚さの相対比率を考慮に入れていないことが指摘される。全ての分光光度測定は、光源D₀に関してなされたものである。

これらの例の光反射の特性を要約して示す下記の表1～3で使用される略号は、R_L(%)が百分率として表した光の反射率を意味し、P_eが垂直の入射の下で測定された百分率として表した刺激純度を意味し、ラムダ(λ)が色度図(x, y)におけるナノメートルで表した主波長を意味し、c^{*}が表色系(L*, a*, b*)における彩度を意味し、c^{*} = (a^{*}² + b^{*}²)¹/²であり、そしてCRが「被覆側」での反射の残留色を意味している。これらの値は、図3において積層体2、3、4で被覆された基材1を有し、これが基材1と同一の、覆いなしの基材から空気の間を隔てられている二重窓ガラスについて測定されたものに該当していることが指摘される。

例1は比較の目的で示される。

例1

内側被覆2は、幾何学的厚さが100nmで、屈折率が1.70である。機能性被覆3は、幾何学的厚さが380nmである。外側のSiO₂被覆は、屈折率が1.45、そして物理的厚さが85nmである。

次に掲げる例2～5は本発明によるものである。

例2

内側被覆2は、幾何学的厚さが115nmであり、屈折率が1.90である。機能性被覆3は、おおよそ350nmの幾何学的厚さを有する。外側

方の被覆について、特性を、特に厚さに関して、調節することが必要ことが理解できる。更に、例2～4はR_L、P_e及びc^{*}の値がそれほど大きくなく、二重窓ガラスにおけるR_Lはおおよそ15%であり、彩度c^{*}は5未満である。

従って、これらの窓ガラスの反射の見かけは、非常に色が薄く、非反射性に目には快いので、大変に美的であり、そして窓ガラスの性能特性に有害でなく、それは申し分のない放射率の値を保持する。

例6

内側被覆2は、幾何学的厚さが110nmであり、屈折率が1.75である。機能性被覆3は、幾何学的厚さがおおよそ360nmであり、そして外側のSiO₂被覆4は、幾何学的厚さがおおよそ83nmである。

次に掲げる表2は、二重窓ガラスに取り付けられた被覆された基材の既に説明したいくつかの測光値をまとめているが、この場合においてはこれらの値の測定角度αは0°（垂直入射）から40°まで変化している。

表 2

α	R _L	λ	P _e	CR
0°	12.4	476	5.4	青
20°	12.5	476	5.3	青
40°	13.6	480	3.5	青

この表は、測定角度が非常に著しく変化しても、反射の見かけは非常に安定なままであり、詳しく言えば青の範囲にとどまることを示している。これは都合のよいことに、このような窓ガラスを備えた、例えば建築物の正面は、外側から見ると、たとえ見る角度がどんなであっても、非常に均一な見かけを有することを望んで

例 7 及び 8

41 T

९५ ४

次に掲げる表3は、表1の例1～5についてと同じようにして測定したこれらの二つの例に関する光学的特性を示している（同じく二重窓ガラスに取り付ける）。

表 3

例	R_L	λ	P_e	CR
7	13	470	3.9	青
8	13.1	471	4.3	青

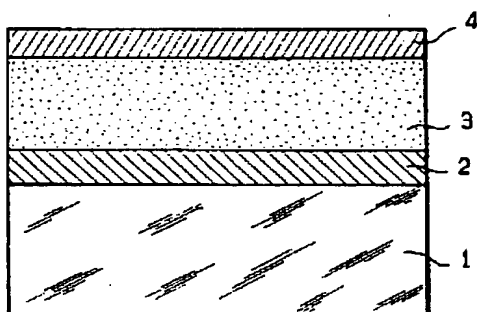


FIG. 1

結果として、これらの二つの積重体の光学的性能特性は、たとえ R_c の値が前の例の積重体で得られたものよりわずかに大きいとしても、申し分がない。しかしながら、これらの二つの積重体は優れた物理化学的性質と耐久性を持っていることが分かった。これは非常に有利なことである。

廣告調查報告

[illegible]

國際調查報告

PCT/FR 94/00429			
Classement	Documents	Documents	Documents
A	EP-A-0 511 044 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 28 October 1992 see claim 12	8	
P.Y	EP-A-0 573 325 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 8 December 1993 see claims	1-16	
P.Y	EP-A-0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 2 June 1993 cited in the application see claims	1-16	
Y	EP-A-0 501 632 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 2 September 1992 see abstract	1-16	
Y	WO-A-90 09883 (LIBBY OVENS FORD CO.) 7 September 1990 see claim 1	1-16	
A	EP-A-0 530 876 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 10 March 1993 see abstract	9	

國際調查報告

PCT/FR 94/00429			
Documents	Documents	Documents	Documents
EP-A-0441705	14-08-91	FR-A- 2657856	09-08-91
		JP-A- 4214047	05-08-92
GB-A-2136336	19-09-84	BE-A- 899128	12-09-84
		CH-A- 660477	30-04-87
		FR-A- 2542728	21-09-84
		LU-A- 85252	24-10-84
		NL-A- 8400793	16-10-84
EP-A-0114282	01-08-84	DE-A- 3300589	12-07-84
		JP-B- 1060548	22-12-89
		JP-C- 1575979	24-05-90
		JP-A- 59213623	03-12-88
		US-A- 4568578	04-02-86
EP-A-0518755	16-12-92	FR-A- 2677639	18-12-92
		JP-A- 5208849	20-08-93
		US-A- 5304394	19-04-94
FR-A-2439167	16-05-80	NONE	
EP-A-0511044	28-10-92	FR-A- 2675129	16-10-92
		JP-A- 5124837	21-05-93
		US-A- 5322540	21-06-94
EP-A-0573325	08-12-93	JP-A- 6024806	01-02-94
		MO-A- 931606	29-11-93
EP-A-0544577	02-08-93	FR-A- 2684095	28-05-93
		CA-A- 2083871	27-05-93
		JP-A- 5229852	07-09-93
EP-A-0501632	02-09-92	JP-A- 4270142	25-09-92
		CA-A- 2060924	22-08-92
WO-A-9009883	07-09-90	AU-B- 622532	09-04-92
		AU-A- 5185090	26-09-90
		CA-A- 2010483	21-08-90
		EN-A- 1087845	19-12-90
		EP-A- 0420950	10-04-91

國際調查報告

PCT/FR 94/00429			
Documents	Documents	Documents	Documents
WO-A-9009883	JP-T- 3504120	12-09-91	
	US-A- 5087525	11-02-92	
	US-A- 5217753	08-06-93	
EP-A-0530876	JP-A- 5056680	09-03-93	

國際調查報告

PCT/FR 94/00429			
Documents	Documents	Documents	Documents
Y	EP-A-0 441 705 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 Août 1991 voir revendications	1-3, 5, 7-16	
Y	GB-A-2 136 316 (GLAVERBEL) 19 Septembre 1984 voir revendications 1, 8	1-3, 5-16	
Y	EP-A-0 114 282 (SCHOTT GLASWERKE) 1 Août 1984 voir abrégé	6	
A	EP-A-0 518 755 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 16 Décembre 1992 voir revendications 1, 5, 13, 14; exemples 8, 9	1, 4, 7	

国际调查报告

國際調查報告

136. 4.

Continuation PCT 94/00429 de la demande internationale PCT/FR 94/00429

国际调查报告

| L'ensemble des renseignements relatifs aux brevets de recherche | | Date de publication | Références de la famille de brevets | | Date de publication |
|---|--|---------------------|-------------------------------------|---------|---------------------|
| EP-A-0441705 | | 14-08-91 | FR-A- | 2657866 | 09-08-91 |
| | | | JP-A- | 4214047 | 05-08-92 |
| GB-A-2136316 | | 19-09-84 | BE-A- | 899128 | 12-09-84 |
| | | | CH-A- | 660477 | 30-04-87 |
| | | | FR-A- | 2542728 | 21-09-84 |
| | | | LU-A- | 85252 | 24-10-84 |
| | | | NL-A- | 8400793 | 16-10-84 |
| EP-A-0114282 | | 01-08-84 | DE-A- | 3300589 | 12-07-84 |
| | | | JP-B- | 1060548 | 22-12-89 |
| | | | JP-C- | 1570775 | 24-08-90 |
| | | | JP-A- | 5921383 | 03-12-84 |
| | | | US-A- | 4568578 | 04-02-85 |
| EP-A-0518755 | | 16-12-92 | FR-A- | 2677139 | 18-12-92 |
| | | | JP-A- | 5208849 | 20-08-93 |
| | | | US-A- | 5304394 | 19-04-94 |
| FR-A-2439167 | | 16-05-80 | AUCUM | | |
| EP-A-0511044 | | 28-10-92 | FR-A- | 2675139 | 16-10-92 |
| | | | JP-A- | 5124837 | 21-05-93 |
| | | | US-A- | 5322540 | 21-08-94 |
| EP-A-0571325 | | 08-12-93 | JP-A- | 6024808 | 01-02-94 |
| | | | MO-A- | 931606 | 29-11-93 |
| EP-A-0544577 | | 02-06-93 | FR-A- | 2684095 | 28-05-93 |
| | | | CA-A- | 2083671 | 27-06-93 |
| | | | JP-A- | 5228852 | 07-09-93 |
| EP-A-0501632 | | 02-09-92 | JP-A- | 4270142 | 25-05-92 |
| | | | CA-A- | 2060924 | 22-08-92 |
| WO-A-9009883 | | 07-09-90 | AU-B- | 622532 | 09-04-92 |
| | | | AU-A- | 5185090 | 26-09-90 |
| | | | CA-A- | 2010483 | 21-08-90 |
| | | | CH-A- | 1047845 | 19-12-90 |
| | | | EP-A- | 0420950 | 10-04-91 |

Continuation PCT 94/00429 de la demande internationale PCT/FR 94/00429

国际调查报告

| L'ensemble des renseignements relatifs aux revendications de brevetabilité | | N° de l'invention internationale No
PCT/FR 94/00429 | |
|--|----------|--|----------|
| L'état de publication | | Membres de la famille de brevets | |
| Date de publication | | Date de publication | |
| WO-A-9007881 | | JP-T- 3504120 | 12-09-91 |
| | | US-A- 5087525 | 11-02-92 |
| | | US-A- 5217753 | 08-06-93 |
| EP-A-0510676 | 10-03-93 | JP-A- 5058880 | 09-03-93 |

Continuation PCT 94/00429 de la demande internationale PCT/FR 94/00429